



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월25일  
 (11) 등록번호 10-1423066  
 (24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07D 333/76* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
*C09K 11/06* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0091779  
 (22) 출원일자 2010년09월17일  
 심사청구일자 2013년10월11일  
 (65) 공개번호 10-2012-0029751  
 (43) 공개일자 2012년03월27일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2010083873 A1  
 US20090261717 A1  
 US20090309488 A1  
 WO2010049050 A1

(73) 특허권자  
**롬엔드하스전자재료코리아유한회사**  
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)  
 (72) 발명자  
**신호남**  
 서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트  
 101-1111 (돈암동)  
**박경진**  
 경기도 성남시 중원구 광명로324번길 26-1 (금광동)  
**김봉욱**  
 서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호  
 (삼성동, 삼성동 힐스테이트)  
 (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

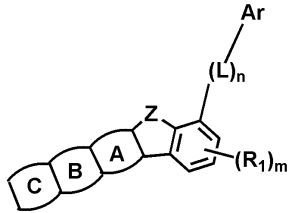
본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동 수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

A 고리는 이고; C 고리는 이며;

B 고리는 이고, B 고리는 A 고리 및 C 고리와 축합하여 방향족 고리를 형성하고;

X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 CR<sub>11</sub>이고;

Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 이들 중 어느 하나는 화학결합이고, 다른 하나는 -O-, -S-, -C(R<sub>12</sub>R<sub>13</sub>)-, -Si(R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>)- 또는 -N(R<sub>16</sub>)-이고, 단 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

Z는 -S- 또는 -N(R<sub>21</sub>)이고;

L은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고;

Ar은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, -Si(R<sub>22</sub>R<sub>23</sub>R<sub>24</sub>)이고;

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이며;

R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub> 및 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이거나 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이며;

m은 0 내지 3의 정수이고, m이 2 이상의 정수인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

n은 0 내지 4의 정수이고, n이 2 이상의 정수인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

p는 0 내지 2의 정수이고, p가 2인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

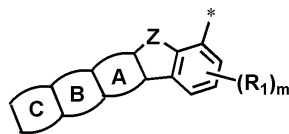
**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 L, Ar, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub> 및 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>24</sub>에서 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, -OR<sub>31</sub>, -SR<sub>32</sub>, -NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>, -PR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>, -SiR<sub>37</sub>R<sub>38</sub>R<sub>39</sub>, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고; R<sub>31</sub> 내지 R<sub>39</sub>은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

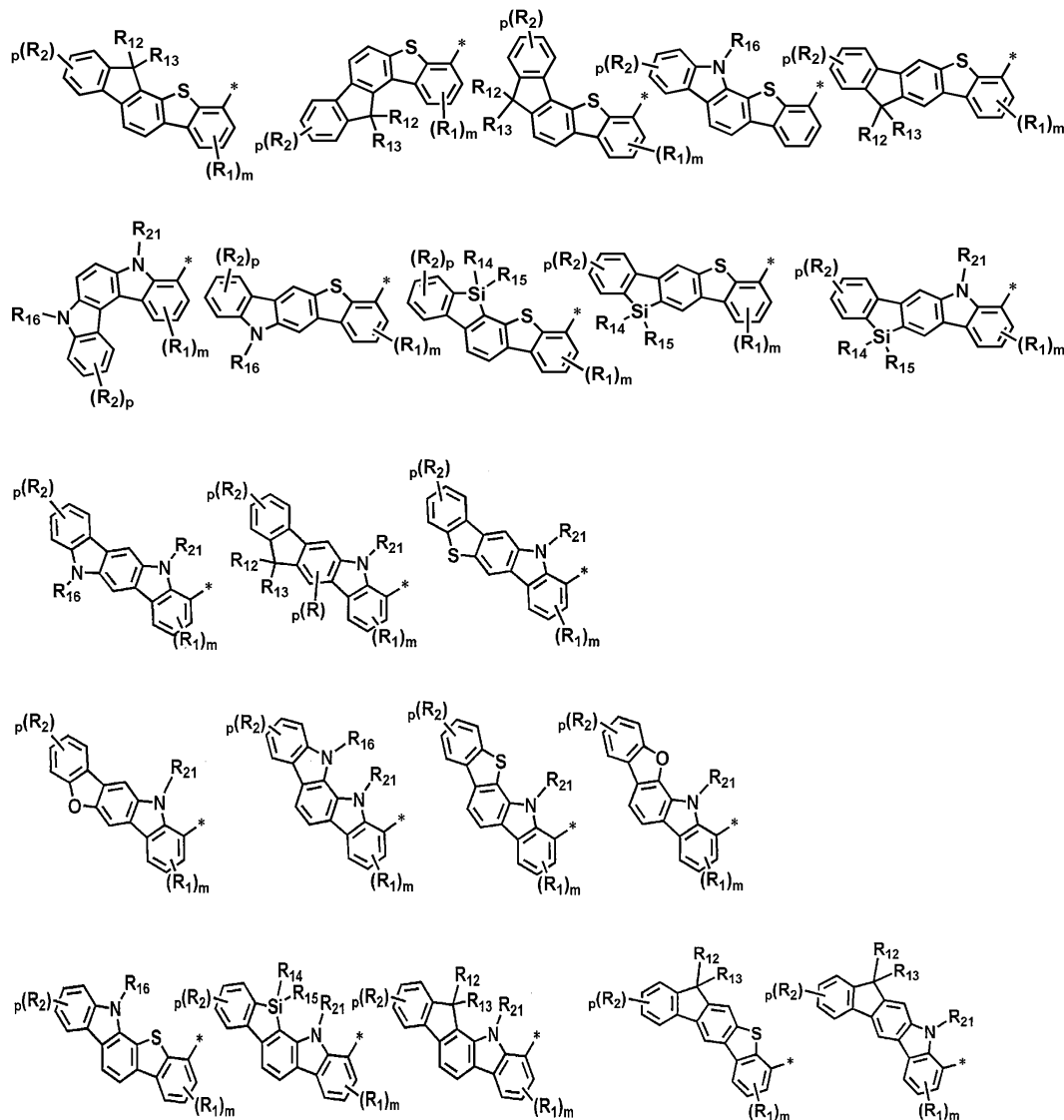
**청구항 3**

제1항에 있어서,



상기 화학식 1의

은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

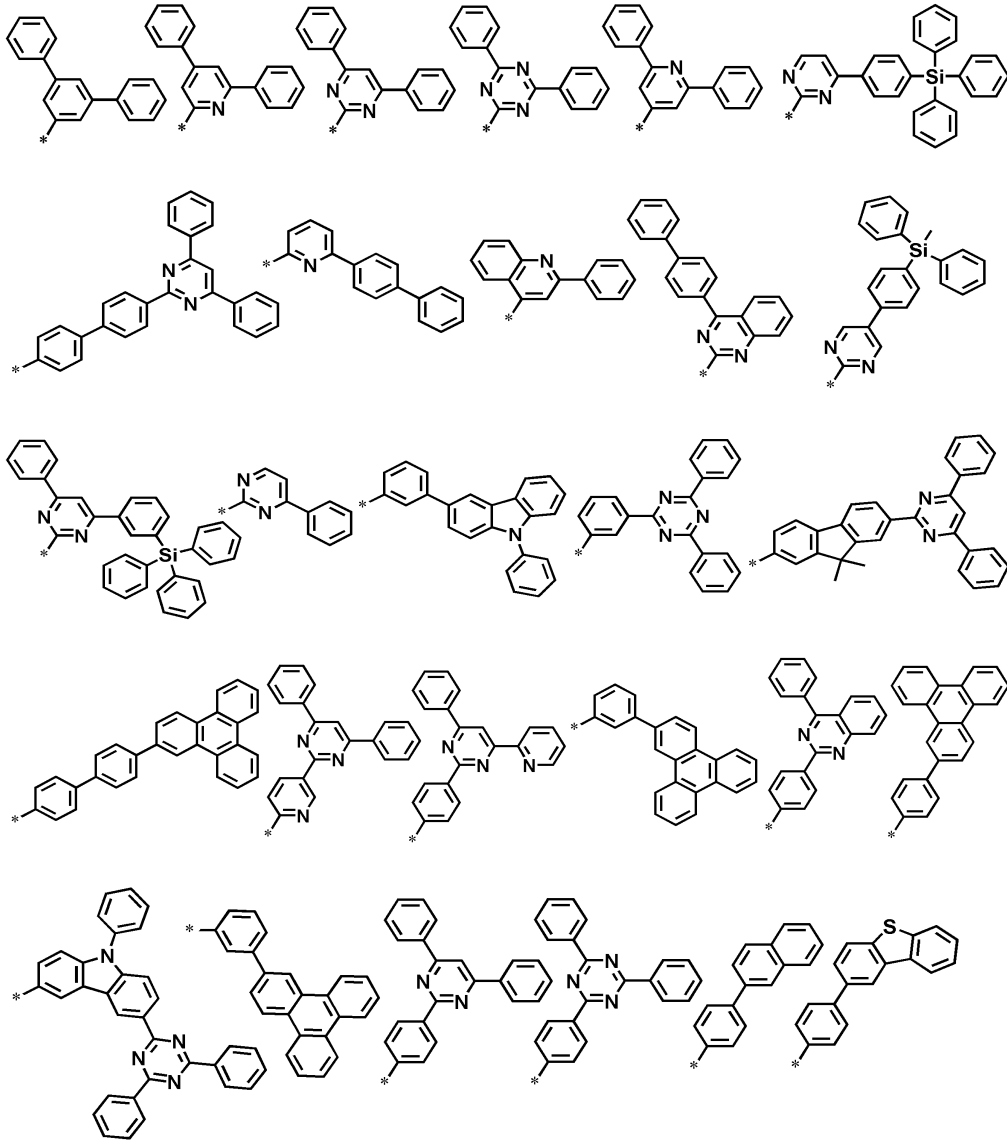


[상기 구조에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>12</sub> 내지 R<sub>16</sub>, R<sub>21</sub>, m 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

제1항에 있어서,

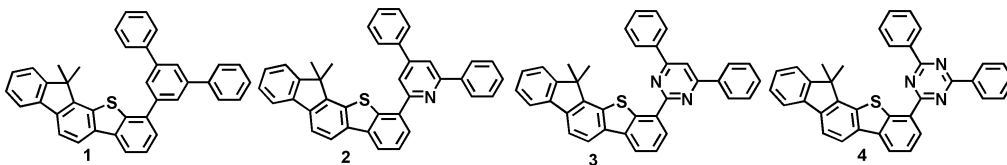
상기 화학식 1의  $*(L)_n-Ar$ 은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



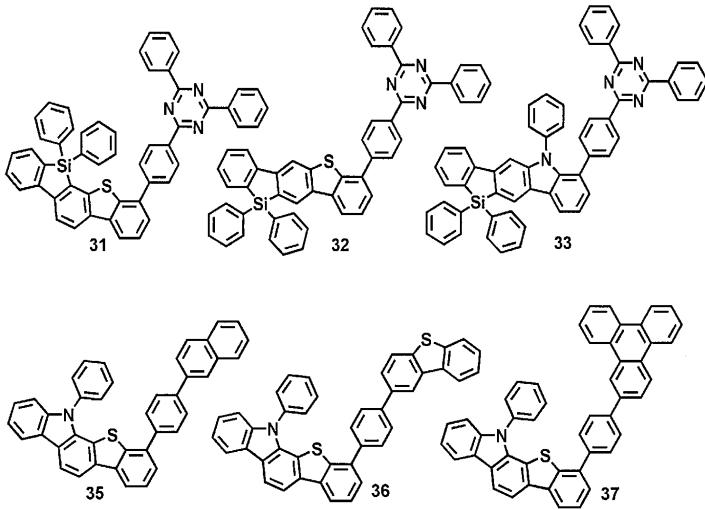
청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.







청구항 6

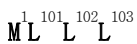
제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

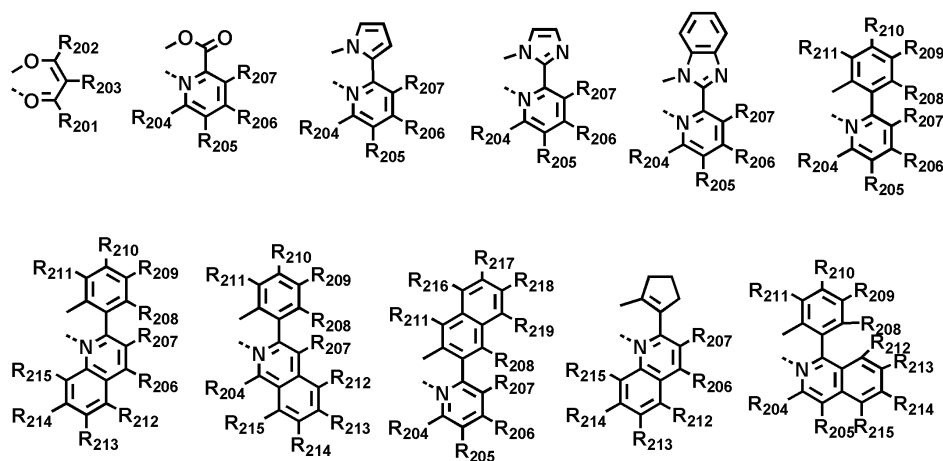
제6항에 있어서,

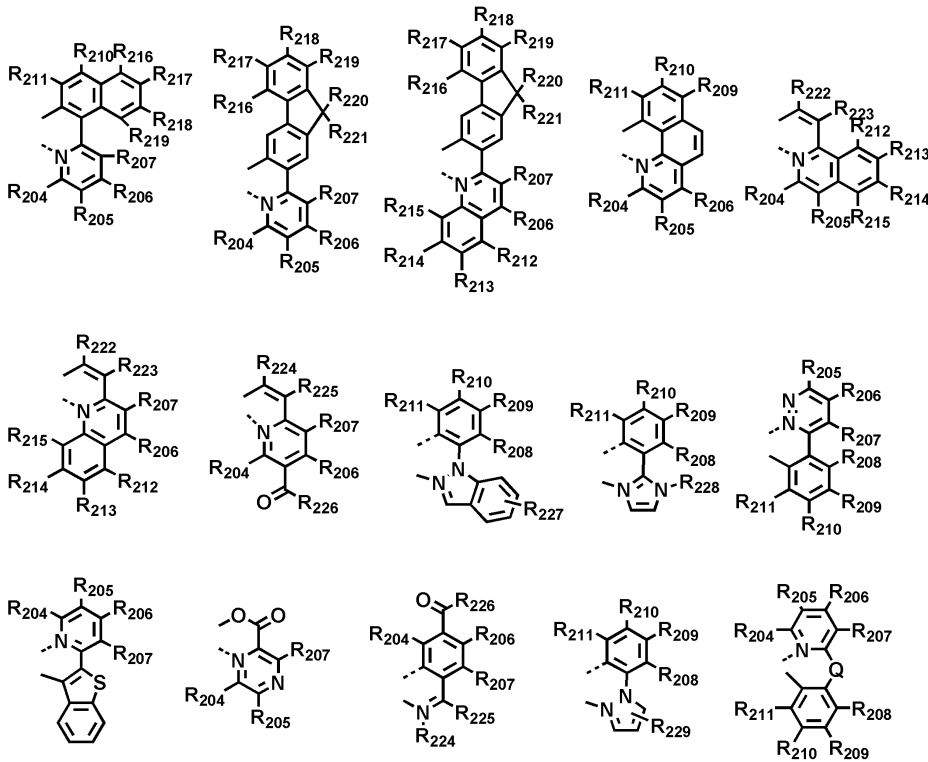
상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 2]



여기서  $M^1$ 은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드  $L^{101}$ ,  $L^{102}$  및  $L^{103}$ 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.





[상기 화학식 2에서,

R<sub>201</sub> 내지 R<sub>203</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

R<sub>204</sub> 내지 R<sub>219</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF<sub>5</sub>, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

R<sub>220</sub> 내지 R<sub>223</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

R<sub>224</sub> 및 R<sub>225</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R<sub>224</sub>와 R<sub>225</sub>는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

R<sub>226</sub>은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

R<sub>227</sub> 내지 R<sub>229</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

Q는 , , 또는 이며, R<sub>231</sub> 내지 R<sub>242</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R<sub>207</sub> 또는 R<sub>208</sub>과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물을 더 포함하거나, 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 유기물층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

**명세서**

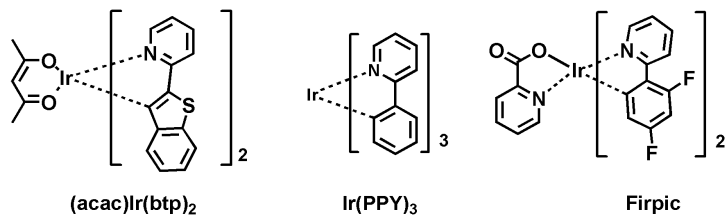
**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

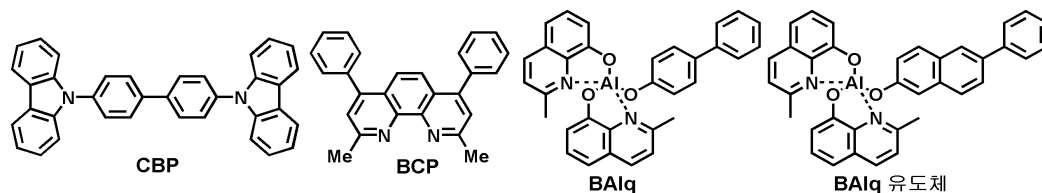
[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 (acac)Ir(btp)<sub>2</sub>, Ir(ppy)<sub>3</sub> 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되어지고 있다.



[0004]

[0005] 한편, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.



[0006]

[0007] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우



좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = (π/전압) × 전류효율 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에서의 수명 측면에서도 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

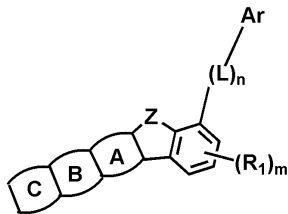
**해결하려는 과제**

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011] [상기 화학식 1에서,

[0012]

[0013] A 고리는 이고; C 고리는 이며;

[0014] B 고리는 이고;

[0015] X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 CR<sub>11</sub> 또는 N이고;

[0016] Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R<sub>12</sub>R<sub>13</sub>)-, -Si(R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>)- 또는 -N(R<sub>16</sub>)-이고, 단 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

[0017] Z는 -O-, -S-, -C(R<sub>17</sub>R<sub>18</sub>)-, -Si(R<sub>19</sub>R<sub>20</sub>)- 또는 -N(R<sub>21</sub>)이고;

[0018] L은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아틸렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고;

[0019] Ar은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아틸, -Si(R<sub>22</sub>R<sub>23</sub>R<sub>24</sub>)이고;

[0020] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아틸, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 (C6-

C30)아르(C1-C30)알킬이며;

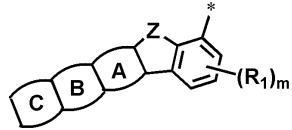
- [0021] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이거나 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이며;
- [0022] m은 0 내지 3의 정수이고, m이 2 이상의 정수인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0023] n은 0 내지 4의 정수이고, n이 2 이상의 정수인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;
- [0024] p는 0 내지 2의 정수이고, p가 2인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0025] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0026] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라진일, 피리딘, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0027] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 「(C1-C30)알킬」기는 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, 「(C6-C30)아릴」기는 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. 「(C3-C30)헤테로아릴」기는 (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴을 포함하고, 「(C3-C30)시클로알킬」기는 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다. 「(C2-C30)알케닐 또는 알키닐」기는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐, (C2-C10)알케닐 또는 알키닐을 포함한다.

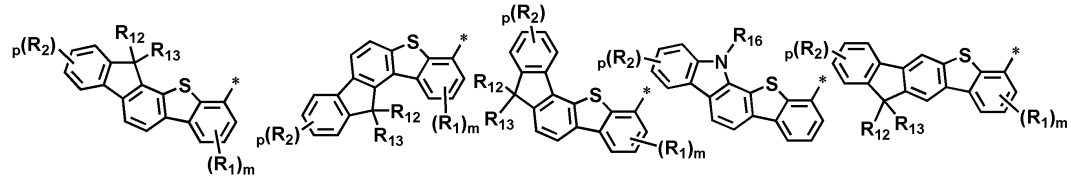
[0028] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L, Ar, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>2</sub> 및 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>24</sub>에서 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, -OR<sub>31</sub>, -SR<sub>32</sub>, -NR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>, -PR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>, -SiR<sub>37</sub>R<sub>38</sub>R<sub>39</sub>, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고; R<sub>31</sub> 내지 R<sub>39</sub>은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을

특징으로 한다.

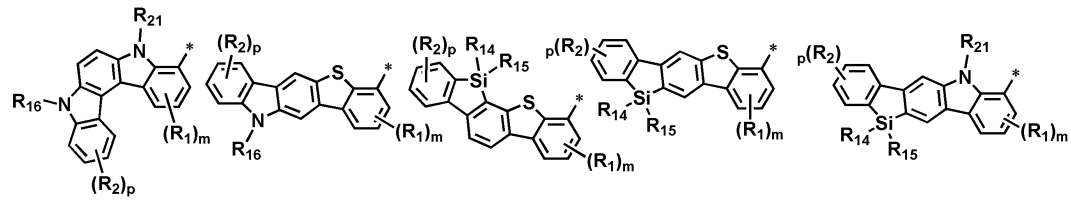


[0029] 본 발명의 상기 화학식 1의

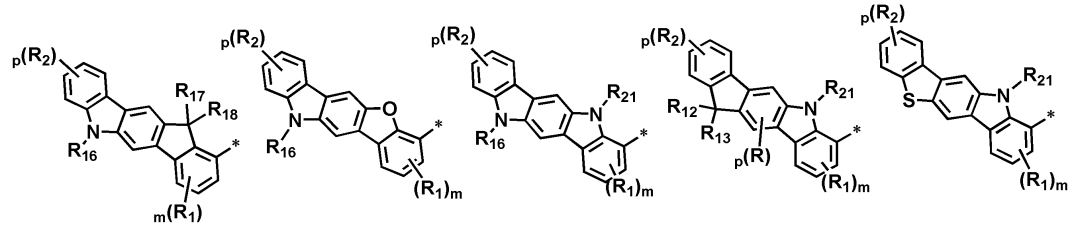
은 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.



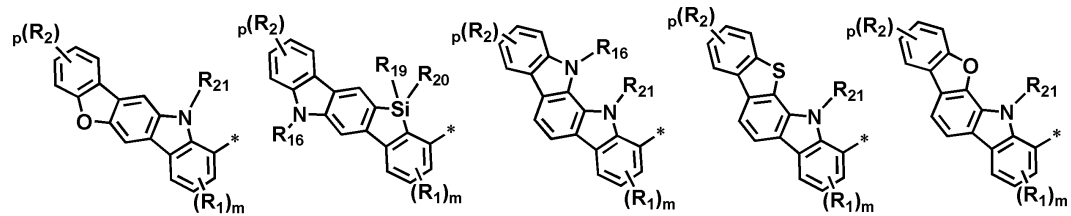
[0030]



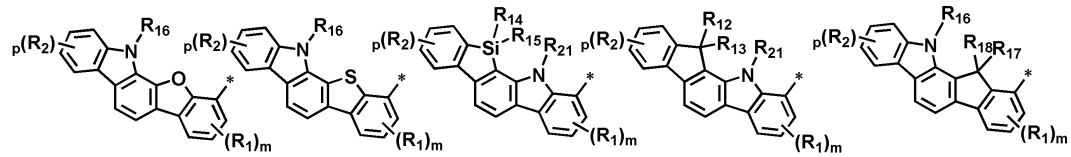
[0031]



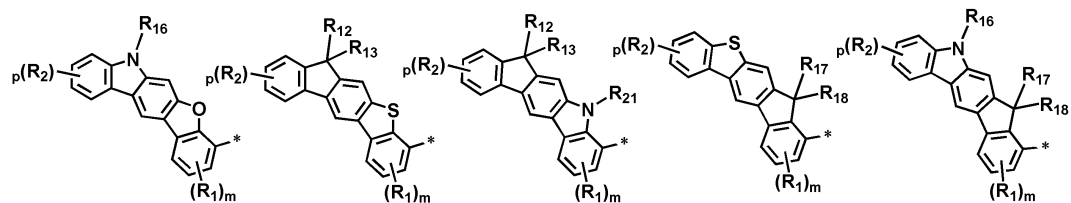
[0032]



[0033]



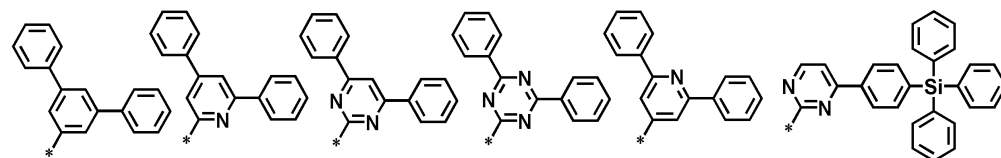
[0034]



[0035]

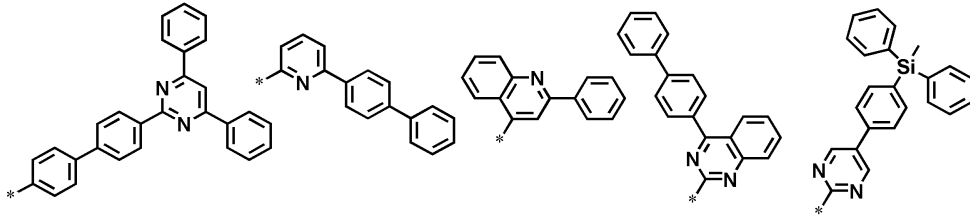
[0036] [상기 구조에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>12</sub> 내지 R<sub>21</sub>, m 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0037] 또한 상기 화학식 1의 \*(L)<sub>n</sub>-Ar은 하기 구조에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

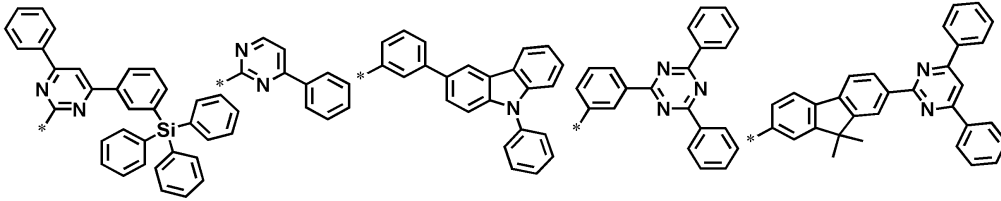


[0038]

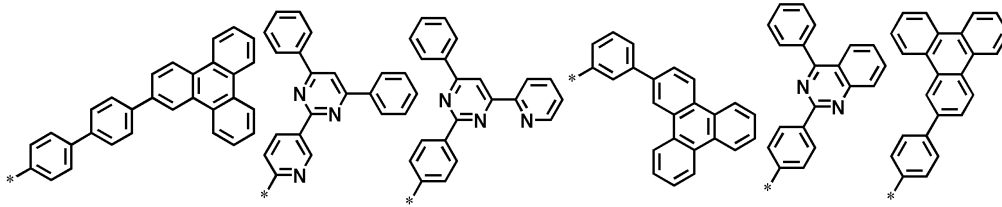
[0039]



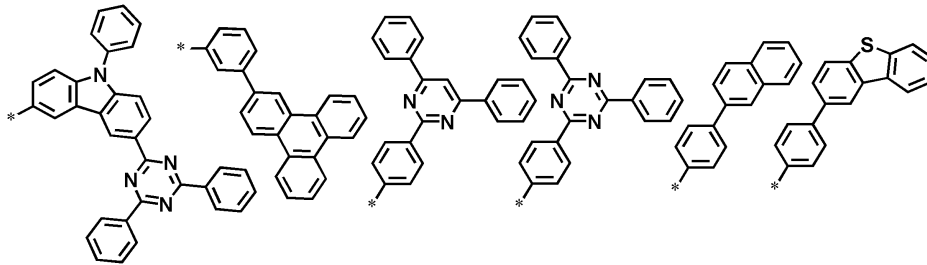
[0040]



[0041]



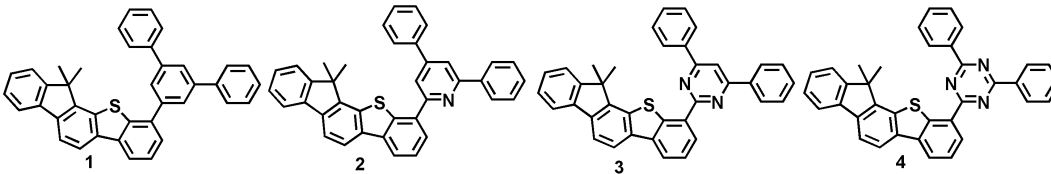
[0042]



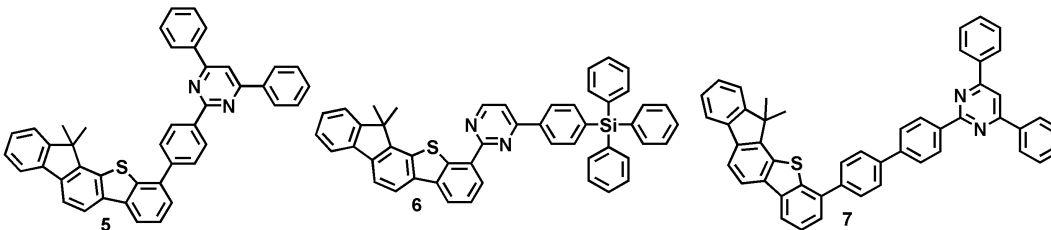
[0043]

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

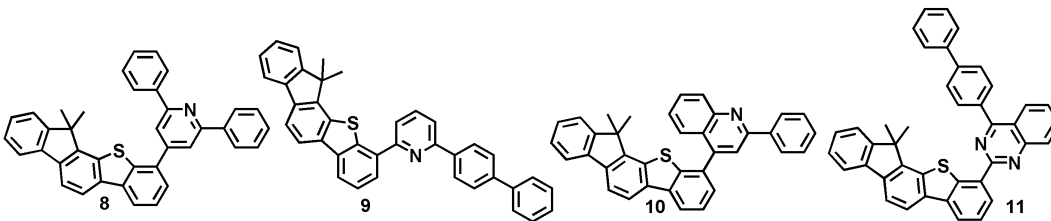
[0044]



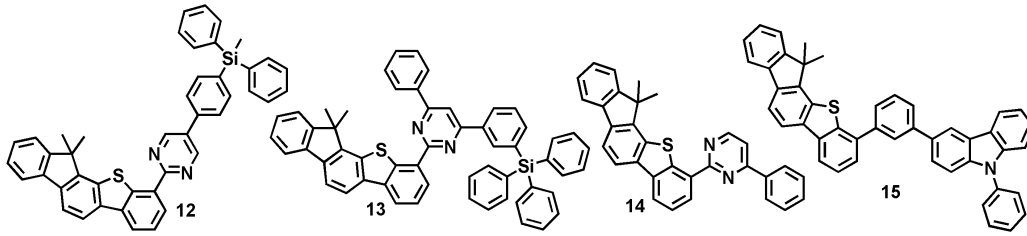
[0045]



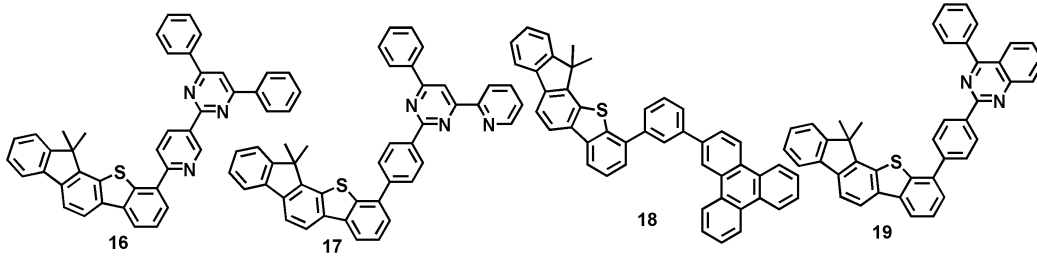
[0046]



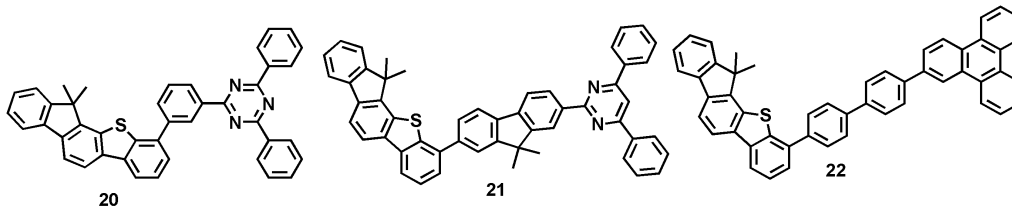
[0047]



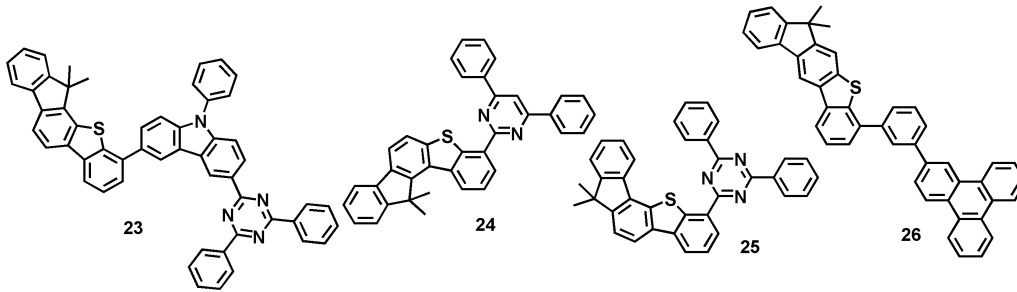
[0048]



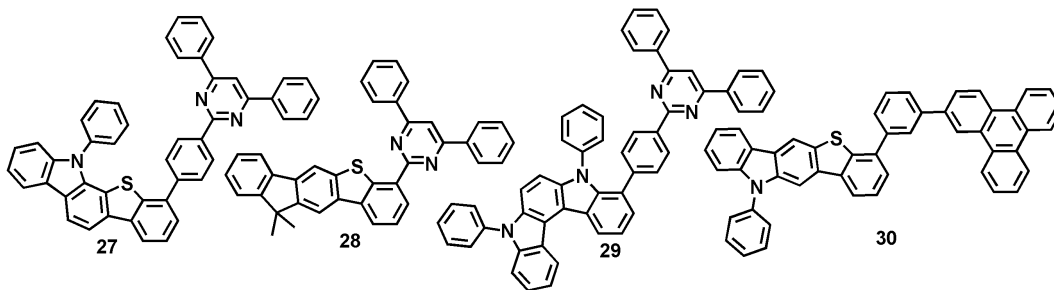
[0049]



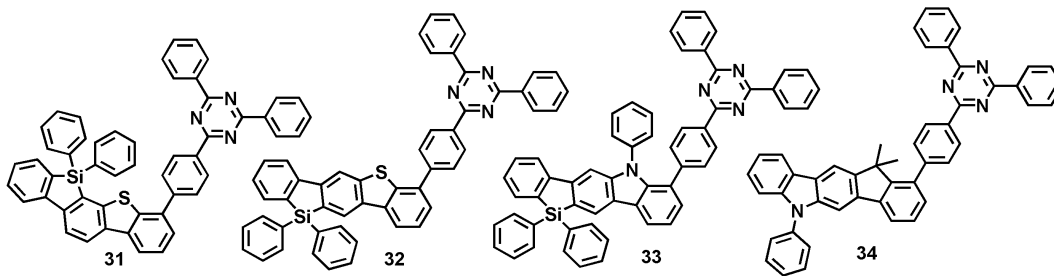
[0050]

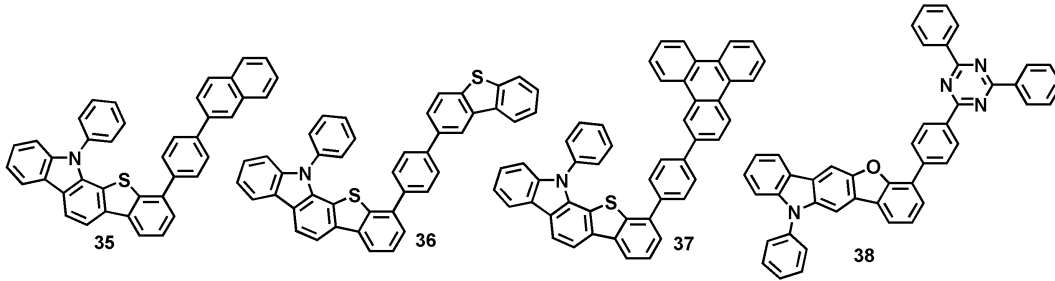


[0051]



[0052]

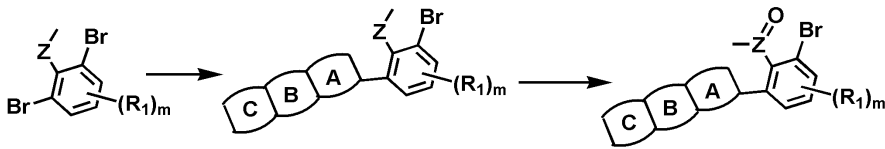




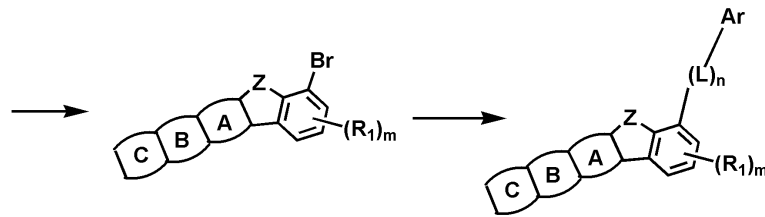
[0053]

[0054] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은, 예를 들어, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 하기 반응식으로만 한정되는 것은 아니다.

[0055] [반응식 1]



[0056]



[0057]

[0058] [상기 반응식 1에서 A, B, C, Z, R<sub>1</sub>, L, Ar, m 및 n은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

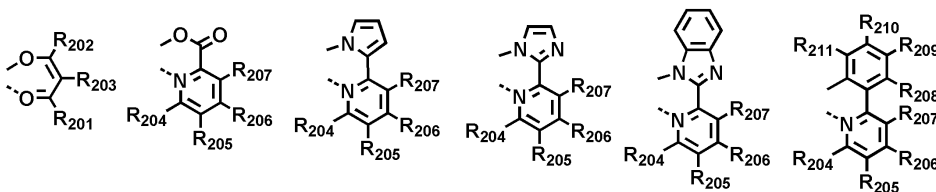
[0059] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물은 호스트 물질로 사용되어 진다.

[0060] 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 하기 화학식 2으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0061] [화학식 2]

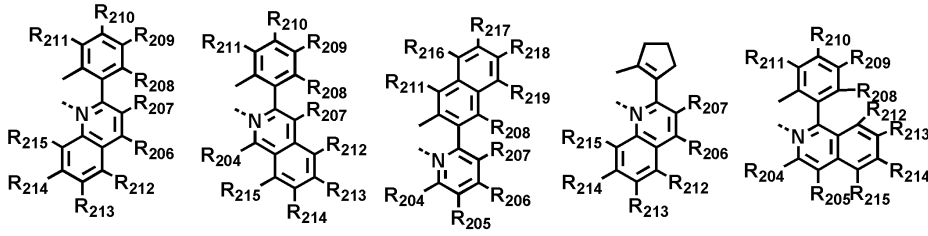


[0063] 여기서 M<sup>1</sup>은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L<sup>101</sup>, L<sup>102</sup> 및 L<sup>103</sup>는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.

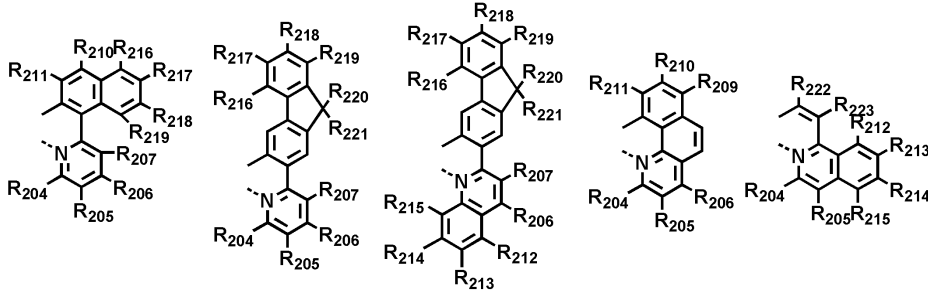


[0064]

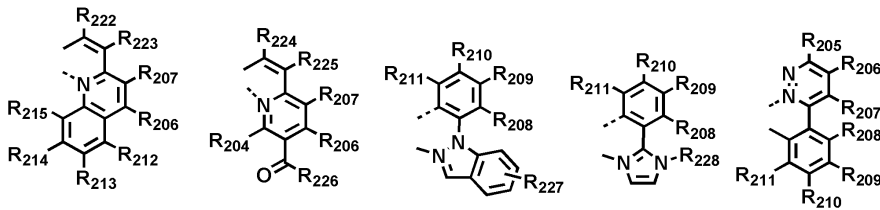
[0065]



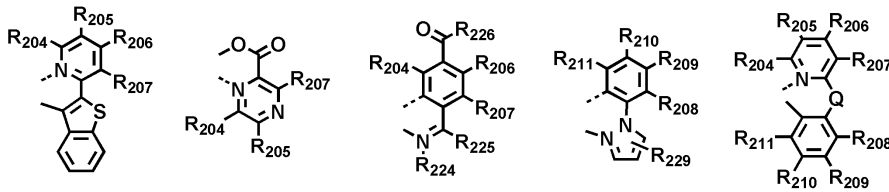
[0066]



[0067]



[0068]



[0069] [상기 화학식 2에서,

[0070] R<sub>201</sub> 내지 R<sub>203</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0071] R<sub>204</sub> 내지 R<sub>219</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF<sub>5</sub>, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

[0072] R<sub>220</sub> 내지 R<sub>223</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬로 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

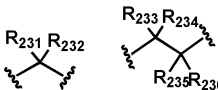
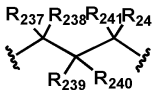
[0073] R<sub>224</sub> 및 R<sub>225</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R<sub>224</sub>와 R<sub>225</sub>는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0074] R<sub>226</sub>은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

[0075] R<sub>227</sub> 내지 R<sub>229</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;



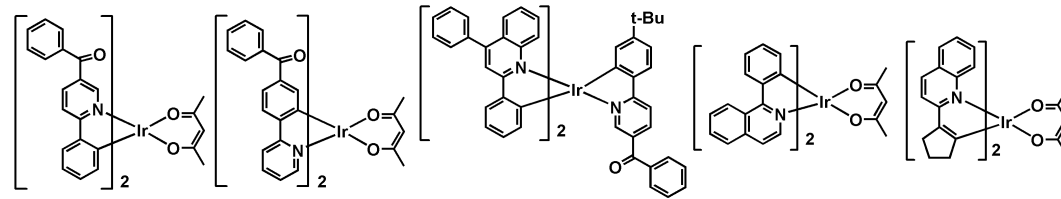
[0076]

Q는 ,  이며, R<sub>231</sub> 내지 R<sub>242</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R<sub>207</sub> 또는 R<sub>208</sub>과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

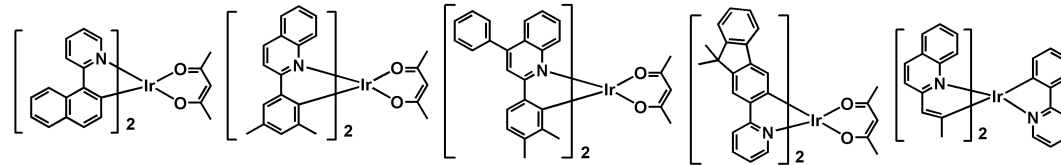
[0077]

상기 화학식 2의 도판트 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

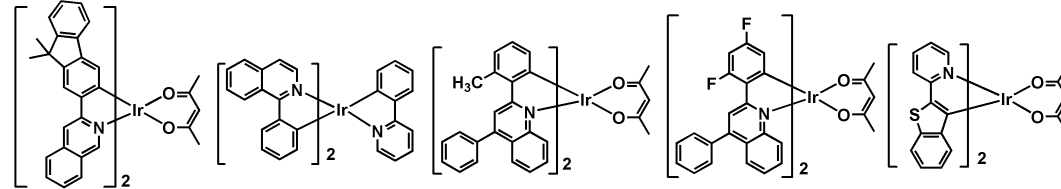
[0078]



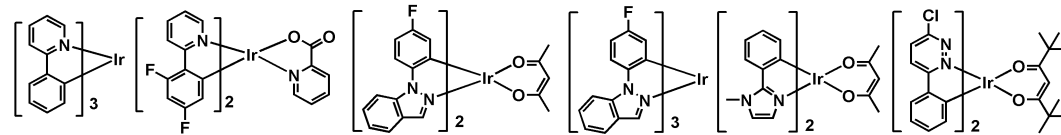
[0079]



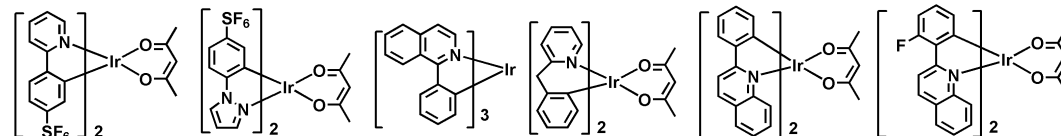
[0080]



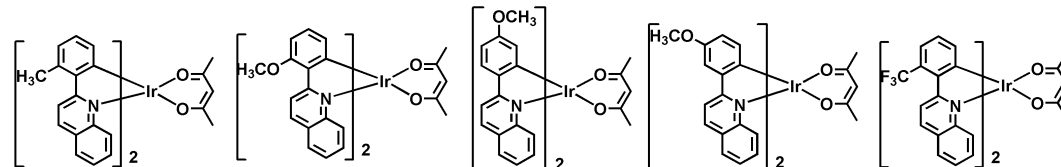
[0081]



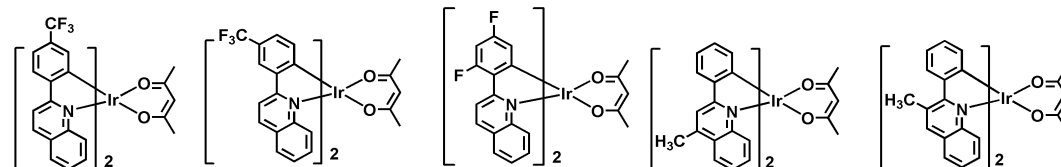
[0082]



[0083]

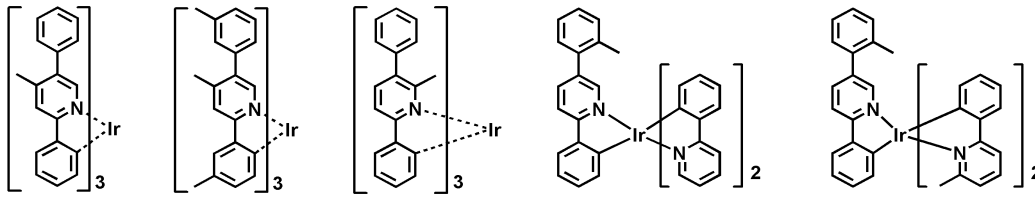


[0084]

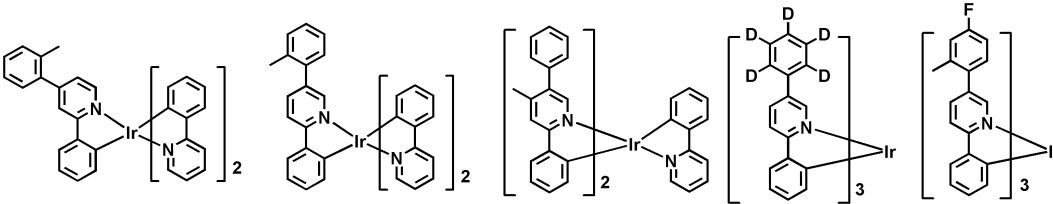




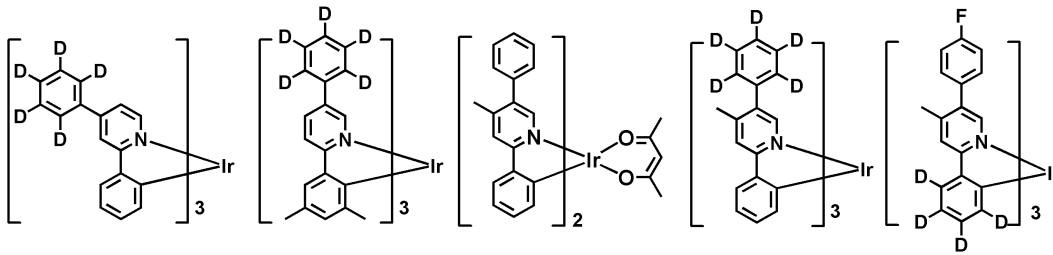
[0085]



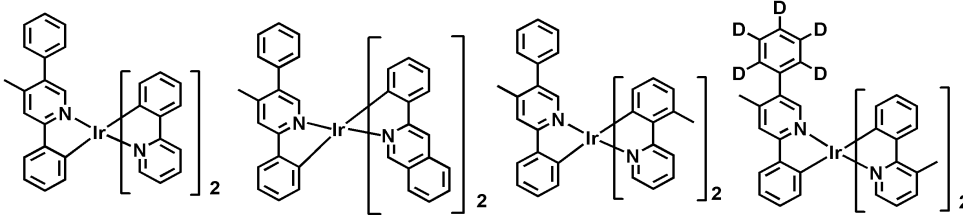
[0086]



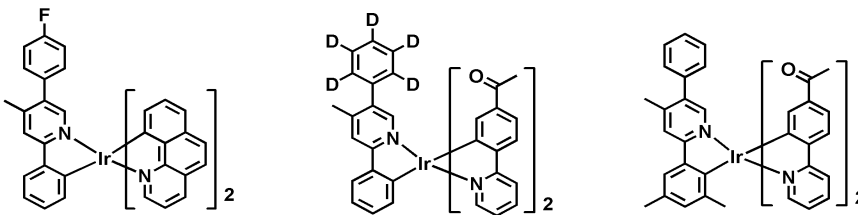
[0087]



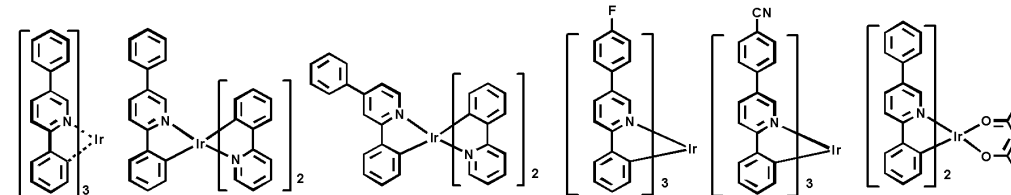
[0088]



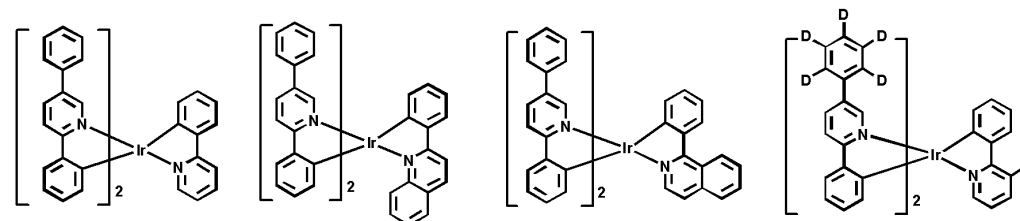
[0089]



[0090]



[0091]



[0092]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-

2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0093] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0095] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대  $SiO_x(1 \leq x \leq 2)$ ,  $AlO_x(1 \leq x \leq 1.5)$ ,  $SiON$ ,  $SiAlON$  등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속으로서는 예컨대  $LiF$ ,  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대  $Cs_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $CaO$  등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

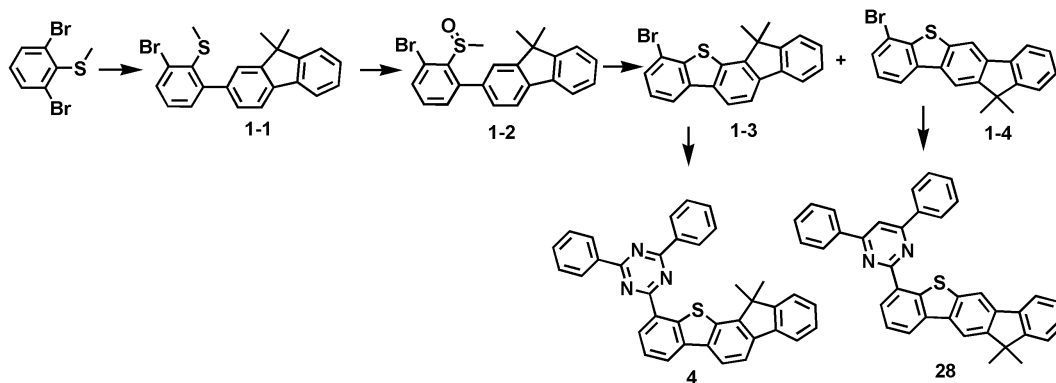
**발명의 효과**

- [0097] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0098] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

- [0099] [제조예 1] 화합물 4 및 28의 제조



- [0100]

- [0101] 화합물 1-1의 제조

[0102] (2,6-디브로모페닐)(메틸)술포(2,6-dibromophenyl)(methyl)sulfane) 30g(106.3mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 3.7g(3.19mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 130mL, 톨루엔 500mL, ethanol 50mL를 넣고 100℃에서 가열하였다. 5시간 후 반응 종료하고 EA로 추출하였다. 증류수로 씻어주고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 1-1 27g(68.29mmol, 64.24%)을 얻었다.

[0103] 화합물 1-2의 제조

[0104] 화합물 1-1 27g(68.29mmol)을 아세트산 300mL 에 넣고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7.3g(95.12mmol, 35%)을 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반하고 아세트산을 감압 증류하였다. 디클로로메탄으로 추출하고 NaHCO<sub>3</sub> 수용액으로 중성화하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 화합물 1-2 26g(63.20mmo, 92.54%)을 얻었다.

[0105] 화합물 1-3 및 1-4의 제조

[0106] 화합물 1-2 26g(63.20mmol)을 트리플루오로메탄술포산(trifluoromethanesulfonic acid) 200mL와 섞고 100℃로 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각시키고 이것을 피리딘 : 증류수 = 1:5 500mL에 넣었다. 한시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 컬럼 분리하여 화합물 1-3 11g(29.00mmol, yield: 45.88%) 및 1-4 4g(10.54mmol, 16.68%)을 얻었다.

[0107] 화합물 4의 제조

[0108] 화합물 1-3 5.7g(14.9 mmol)을 THF 100mL에 녹인 다음 -78℃에서 n-BuLi 6.0mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 THF 50mL에 녹인 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 4.9 g(17.8mmol)을 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 4 3.5g(6.6mmol, 44.3%)을 얻었다.

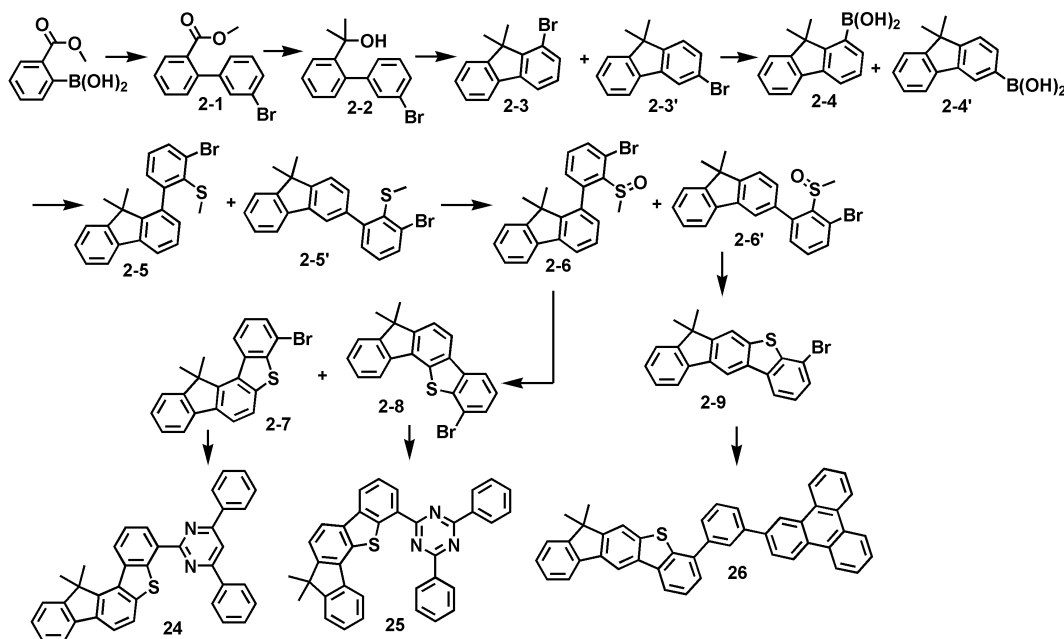
[0109] MS/FAB found 532, calculated 531.67

[0110] 화합물 28의 제조

[0111] 화합물 1-4 5.7g(14.9mmol)을 제조예 1의 화합물 4와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 28 3.6g(6.8mmol, 45.6%)을 얻었다.

[0112] MS/FAB found 531, calculated 530.68

[0113] [제조예 2] 화합물 24, 25 및 26의 제조



[0114] 화합물 2-1의 제조

[0116] 2-(메톡시카보닐)페닐보론산(2-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid) 20g(111.12mmol), 1,3-디브로모벤젠

39.3ml(166.69mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 150mL, 톨루엔 500mL를 섞고 6시간 동안 100°C로 반응시켰다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 **2-1** 14g(48.08mmol, yield: 43.26%)을 얻었다.

[0117] 화합물 2-2의 제조

[0118] 화합물 2-1 14g(48.08mmol)을 THF 500mL와 섞고 MeMgBr 48.08mL(144.26mmol, 3.0M in diethyl ether)을 넣었다. 60°C로 12시간 교반하고 상온에서 반응 용액을 증류수에 천천히 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 컬럼분리하여 화합물 2-2 12g(41.21mmol, yield: 85.71%)을 얻었다.

[0119] 화합물 2-3 및 2-3'의 제조

[0120] 화합물 2-2 12g(41.21mmol)을 아세트산 50mL 및 인산 30mL와 섞고 50°C로 3시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 NaOH 수용액으로 중성을 만들고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 2-3과 2-3'의 혼합물 10g(36.6mmol, yield: 88.81%)을 얻었다.

[0121] 화합물 2-4 및 2-4'의 제조

[0122] 화합물 2-3과 2-3'의 혼합물 10g(36.6mmol)을 THF 200mL에 녹이고 -78°C에서 n-BuLi 17mL(23.92mmol, 2.5M in hexane)를 천천히 넣었다. 한 시간 후 트리메틸보레이트(trimethylborate) 6mL(54.9mmol)를 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. EA와 헥산으로 재결정해서 화합물 2-4와 2-4'의 혼합물 6g(25.20mmol, yield: 68.85%)을 얻었다.

[0123] 화합물 2-5 및 2-5'의 제조

[0124] 화합물 2-4와 2-4'의 혼합물 5.1g(21.26mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.74g(0.6mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 26mL, 톨루엔 100mL 및 에탄올 10mL를 넣고 100°C에서 가열하였다. 5시간 후 반응 종료하고 EA로 추출하였다. 증류수로 씻어주고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 2-5와 2-5'의 혼합물 5.4g(13.7mmol, yield: 60.0%)을 얻었다.

[0125] 화합물 2-6 및 2-6'의 제조

[0126] 화합물 2-5와 2-5'의 혼합물 4.5g(11.38 mmol)을 제조에 1의 화합물 1-2와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 2-6 2.9g(7.1mmol, yield: 68.4%), 2-6' 1.6g(3.9mmol, yield: 34.2%)을 얻었다.

[0127] 화합물 2-7 및 2-8의 제조

[0128] 화합물 2-6 8.7g(21.06mmol)을 제조에 1의 화합물 1-3과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 2-7 3.1g(8.2 mmol, 39.2%) 및 2-8 2.2g(5.8mmol, 27.8%)을 얻었다.

[0129] 화합물 2-9의 제조

[0130] 화합물 2-6' 2.2g(5.26mmol)을 제조에 1의 화합물 1-3과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 2-9 1.5g(4.0 mmol, 75.0%)을 얻었다.

[0131] 화합물 24의 제조

[0132] 화합물 2-7 5.7g(14.9mmol)을 제조에 1의 화합물 4와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 24 3.8g(7.2mmol, 48.1%)을 얻었다.

[0133] MS/FAB found 531, calculated 530.68

[0134] 화합물 25의 제조

[0135] 화합물 2-8 5.7g(14.9mmol)을 THF 100mL에 녹인 다음 -78°C에서 n-BuLi 6.0mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 THF 50mL에 녹인 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 4.9g(17.8mmol)을 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 25 3.2g(6.0mmol, 40.5%)을 얻었다.

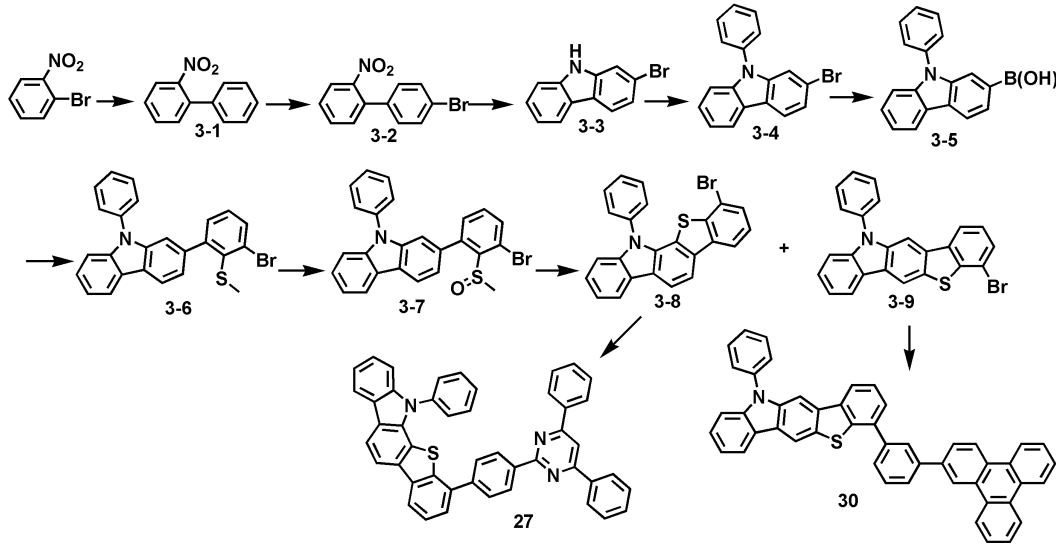
[0136] MS/FAB found 532, calculated 531.67

[0137] 화합물 26의 제조

[0138] 화합물 2-9 5.7g(14.9mmol)을 THF 100mL에 녹인 다음 -78°C에서 n-BuLi 6.0mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 THF 50mL에 녹인 2-(3-브로모페닐)트리페닐렌(2-(3-bromophenyl)triphenylene) 6.8g(17.8mmol)을 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 26 3.1g(5.1mmol, 34.4%)을 얻었다.

[0139] MS/FAB found 603, calculated 602.78

[0140] [제조예 3] 화합물 27 및 30의 제조



[0141]

[0142] 화합물 3-1의 제조

[0143] 브로모니트로벤젠(bromonitrobenzene) 30g(148.5mmol), 페닐브론산(phenylboronic acid) 27g(222.7mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 5.14g(4.45mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 190mL, 톨루엔 500mL 및 에탄올 100mL를 섞고 5시간 후 반응을 종료하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 건조하였다. 컬럼 분리하여 화합물 3-1 26g(130.5mmol, 87.87%)을 얻었다.

[0144] 화합물 3-2의 제조

[0145] 화합물 3-1 26g(130.5mmol)을 CCl<sub>4</sub> 400mL에 녹이고 FeCl<sub>3</sub> 2.1g(13.05mmol), 0°C에서 Br<sub>2</sub>를 천천히 넣었다. 12시간 상온에서 교반 후 증류수를 넣고 KOH 수용액으로 중성을 만들었다. MC로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 3-2 28g(100.6mmol, 77.08%)을 얻었다.

[0146] 화합물 3-3의 제조

[0147] 화합물 3-2 28g(100.6mmol)을 트리에틸포스파이트 300mL와 섞고 150°C에서 7시간 반응시켰다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. MC로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 컬럼 분리하여 화합물 3-3 10g(40.63mmol, 40.38%)을 얻었다.

[0148] 화합물 3-4의 제조

[0149] 화합물 3-3 10g(40.63mmol), CuI 3.8g(20.3mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 21.56g(101.58mmol), 톨루엔 300mL, 아이오도벤젠(iodobenzene) 9.09mL 및 에틸렌디아민(ethylenediamine) 2.7mL(40.63mmol)를 섞고 12시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시키고 감압 여과하였다. 여액을 증류수로 씻어주고 MC로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 3-4 12g(37.24mmol, 91.65%)을 얻었다.

[0150] 화합물 3-5의 제조

[0151] 화합물 3-4 13.1g(36.6mmol)을 제조예 2의 화합물 2-4와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 3-5 6.7g(23.3mmol, 63.8%)을 얻었다.

[0152] 화합물 3-6의 제조

[0153] 화합물 3-5 6.1g(21.26mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.74g(0.6mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 26mL, 톨루엔 100mL 및 에탄올 10mL를 넣고 제조예 1의 화합물 1-1와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 3-6 5.8g(13.1mmol, 62.0%)을 얻었다.

[0154] 화합물 3-7의 제조

[0155] 화합물 3-6 5.1g(11.38 mmol)을 제조예 1의 화합물 1-2와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 3-7 2.2g(4.8mmol, yield: 42.0%)을 얻었다.

[0156] 화합물 3-8, 3-9의 제조

[0157] 화합물 3-7 9.7g(21.06mmol)을 제조예 1의 화합물 1-3와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 3-8 4.5g(10.5 mmol, 50%) 및 3-9 2.1g(4.9mmol, 23.3%)을 얻었다.

[0158] 화합물 27의 제조

[0159] 화합물 3-8 6.4g(14.9mmol)을 THF 100mL에 녹인 다음 -78°C에서 n-BuLi 6.0mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 THF 50mL에 녹인 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐피리미딘(2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyrimidine) 6.9g(17.8mmol)을 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 27 5.5g(8.4 mmol, 56.0%)을 얻었다.

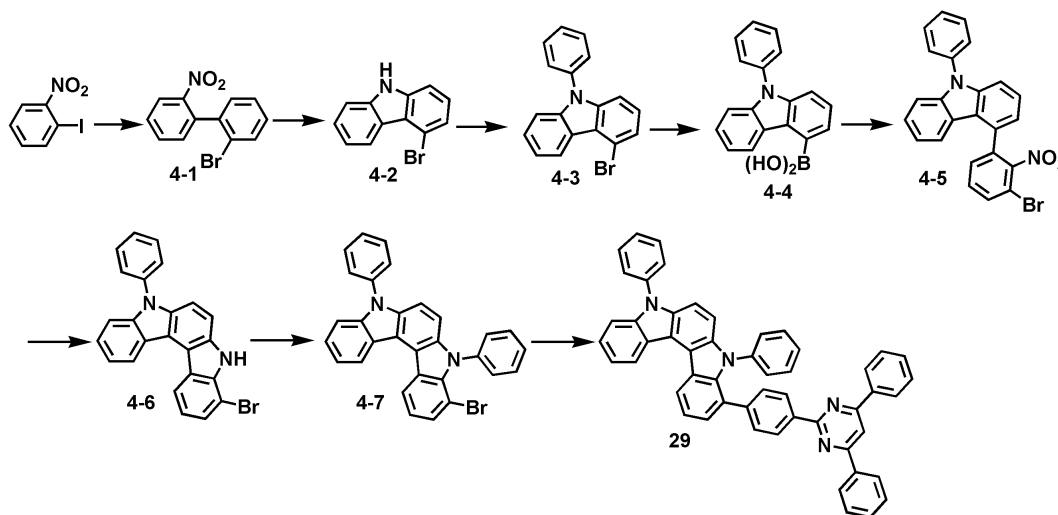
[0160] MS/FAB found 656, calculated 655.81

[0161] 화합물 30의 제조

[0162] 화합물 3-9 6.4g(14.9mmol)을 제조예 2의 화합물 26과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 30 4.7g(7.2mmol, 48.2%)을 얻었다.

[0163] MS/FAB found 652, calculated 651.82

[0164] [제조예 4] 화합물 29의 제조



[0165]

[0166] 화합물 4-1의 제조

[0167] 아이오도니트로벤젠(iodinitrobenzene) 30g(120.47mmol), 2-브로모페닐보론산(2-bromophenylboronic acid) 24.19g(120.47mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 150mL, 톨루엔 400mL를 넣고 100°C로 가열하였다. 6시간 후 상온으로 냉각시키고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 4-1 22g(79.10mmol, 65.65%)을 얻었다.

[0168] 화합물 4-2의 제조

[0169] 화합물 4-1 14g(50.3mmol)을 제조예 3의 화합물 3-3과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 4-2 7.2g(29.3mmol, 58.1%)을 얻었다.

[0170] 화합물 4-3의 제조



[0171] 화합물 4-2 10g(40.63mmol), CuI 3.8g(20.3mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 21.56g(101.58mmol), 톨루엔 300mL, 아이오도벤젠 9.09mL 및 에틸렌디아민 2.7mL(40.63mmol)를 섞고 12시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시키고 감압 여과하였다. 여액을 증류수로 씻어주고 MC로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 4-3 12g(37.24mmol, 91.65%)을 얻었다.

[0172] 화합물 4-4의 제조

[0173] 화합물 4-3 13.1g(36.6mmol)을 제조에 2의 화합물 2-4와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 4-4 6.7g(23.3mmol, yield: 63.8%)을 얻었다.

[0174] 화합물 4-5의 제조

[0175] 화합물 4-4 10g(34.82mmol), 2,6-디브로모니트로벤젠 14.6g(52.24mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.2g(1.04mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 45mL, 톨루엔 200mL 및 에탄올 20mL 를 섞고 100℃로 가열하였다. 4시간 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 4-5 8g(18.04mmol, 51.80%)을 얻었다.

[0176] 화합물 4-6의 제조

[0177] 화합물 4-5 11.2g(25.2mmol)을 제조에 3의 화합물 3-3과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 4-6 6.2g(15.1mmol, yield: 59.61%)을 얻었다.

[0178] 화합물 4-7의 제조

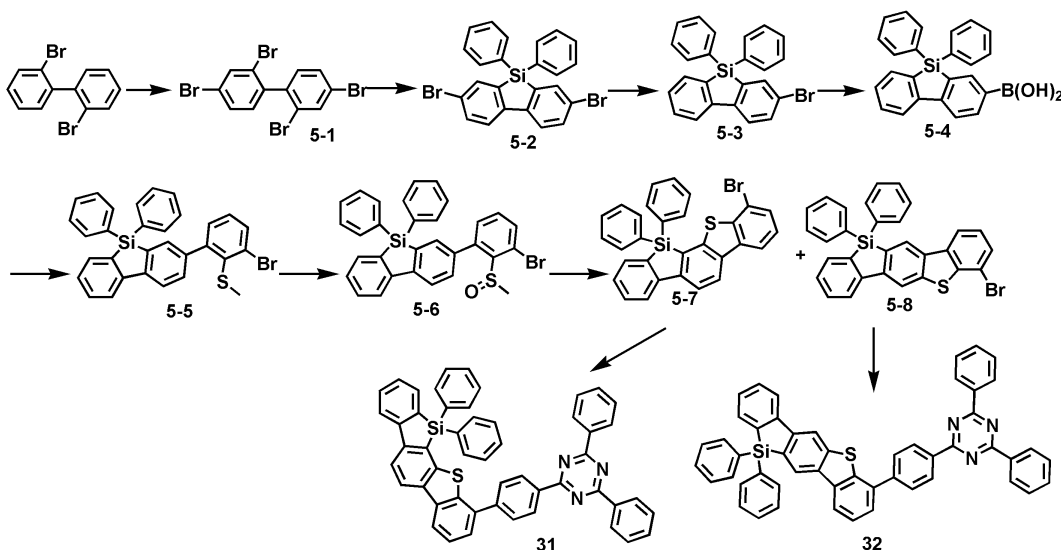
[0179] 화합물 4-6 8.4g(20.32mmol), CuI 1.9g(10.2mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10.8g(50.79mmol), 톨루엔 150mL, 아이오도벤젠 4.6mL 및 에틸렌디아민 1.5mL(20.32mmol)을 제조에 4의 화합물 4-3과 동일한 방법으로 처리하여 화합물 4-7 7.4g(15.2mmol, 72%)을 얻었다.

[0180] 화합물 29의 제조

[0181] 화합물 4-7 6.4g(14.9mmol)을 제조에 3의 화합물 27과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 29 4.5g(6.3mmol, 42.3%)을 얻었다.

[0182] MS/FAB found 715, calculated 714.85

[0183] [제조예 5] 화합물 31 및 32의 제조



[0184]

[0185] 화합물 5-1의 제조

[0186] 2,2'-디브로모비페닐(2,2'-dibromobiphenyl) 20g(64.10mmol)을 CHCl<sub>3</sub> 500mL 에 녹이고 0℃에서 Br<sub>2</sub> 7.2mL(141.02mmol)를 천천히 넣어주었다. 12시간 후 KOH 수용액으로 중성을 만들고 MC로 추출했다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 5-1 26g(55.34mmol, 86.33%)을 얻었다.

- [0187] 화합물 5-2의 제조
- [0188] 화합물 5-1 26g(55.34mmol)을 디에틸 에테르 1000mL에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 46.4mL를 30분 동안 넣었다. 한시간 후 디클로로디페닐실란(dichlorodiphenylsilane) 14g(55.34mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반 후 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 5-2 15g(30.47mmol, 55.05%)을 얻었다.
- [0189] 화합물 5-3의 제조
- [0190] 화합물 5-2 15g(30.49mmol)을 THF 300mL에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 12.2mL(30.49mmol, 2.5M in hexane)를 천천히 넣었다. 두시간 후 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 5-3 7g(16.93mmol, 55.52%)을 얻었다.
- [0191] 화합물 5-4의 제조
- [0192] 화합물 5-3 15.1g(36.6mmol)을 제조에 2의 화합물 2-4와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 5-4 7.1g(18.8mmol, 51%)을 얻었다.
- [0193] 화합물 5-5의 제조
- [0194] 화합물 5-4 7.4g(21.26mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.74g(0.6mmol), 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 26mL, 톨루엔 100mL, 에탄올 10mL를 넣고 100℃에서 가열하였다. 5시간 후 반응 종료하고 EA로 추출하였다. 증류수로 씻어주고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 5-5 6.4g(11.9mmol, yield: 57.0%)을 얻었다.
- [0195] 화합물 5-6의 제조
- [0196] 화합물 5-5 6.1g(11.38 mmol)을 제조에 1의 화합물 1-2와 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 5-6 3.0g(5.5mmol, yield: 51.0%)을 얻었다.
- [0197] 화합물 5-7 및 5-8의 제조
- [0198] 화합물 5-6 11.6g(21.06mmol)을 제조에 1의 화합물 1-3과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 5-7 4.8g(9.2 mmol, yield: 44%) 및 5-8 2.1g(4.0mmol, yield: 19.3%)을 얻었다.
- [0199] 화합물 31의 제조
- [0200] 화합물 5-7 7.7g(14.9 mmol)을 THF 100mL에 녹인 다음 -78℃에서 n-BuLi 6.0mL를 천천히 적가하였다. 1시간 동안 반응 교반한 다음 THF 50mL에 녹인 2-(4-브로모페닐)-4,6-1,3,5-트리아진(2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 6.8g(17.8 mmol)을 천천히 적가하고 서서히 온도를 올려 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결후 EA와 증류수를 이용하여 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 31 5.8g(7.8mmol, 52.0%)을 얻었다.
- [0201] MS/FAB found 747, calculated 746.99
- [0202] 화합물 32의 제조
- [0203] 화합물 5-7 7.7g(14.9mmol)을 제조에 5의 화합물 31과 동일한 방법으로 처리하여, 화합물 32 6.9g(14.5mmol, 62.0%)을 얻었다.
- [0204] MS/FAB found 747, calculated 746.99
- [0205] [실시에 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0206] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA [4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine]을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10<sup>-6</sup> torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 NPB [N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 넣고, 셀에 전류를 인가하여



NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 7)을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 (piq)<sub>2</sub>Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%중량으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로서 Alq [tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 Liq (lithium quinolate)를 1 내지 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다.

- [0207] 재료 별로 각 화합물은 10<sup>-6</sup> torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0208] 그 결과, 6.5V의 전압에서 14.7mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1030cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.
- [0209] [실시에 2] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0210] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 19)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0211] 그 결과, 6.2V의 전압에서 15.0mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1020 cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.
- [0212] [실시에 3] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0213] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 20)을 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy)<sub>3</sub> [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0214] 그 결과, 6.0V의 전압에서 3.8mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1050cd/m<sup>2</sup>의 녹색발광이 확인되었다.
- [0215] [실시에 4] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0216] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 30)을 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy)<sub>3</sub> [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0217] 그 결과, 6.5V의 전압에서 3.8mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1010cd/m<sup>2</sup>의 녹색발광이 확인되었다.
- [0218] [실시에 5] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0219] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 31)을 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy)<sub>3</sub> [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0220] 그 결과, 6.0V의 전압에서 3.9mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1060cd/m<sup>2</sup>의 녹색발광이 확인되었다.
- [0221] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0222] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 CBP [4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl]를, 도판트로서 (piq)<sub>2</sub>Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]을 이용하고, 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(*p*-페닐페놀레이트)알루미늄(III) (BALq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0223] 그 결과, 7.5V의 전압에서 15.3mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1000cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.
- [0224] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0225] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 CBP [4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl]를, 도판트로서 Ir(ppy)<sub>3</sub> [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용하고, 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(*p*-페닐페놀레이트)알루미늄(III) (BALq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법

으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0226] 그 결과, 7.5V의 전압에서  $3.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며,  $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0227] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어난 뿐만 아니라 구동전압을 강하시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.